

**Є.П. КОВАЛЬЧУК**, докт. хим. наук, професор,  
**О.Б. ПЕРЕВІЗНИК**, зав. лаб., **Г.В. СТЕФАНОВИЧ**, інженер,  
**Н.В. ДАВИДЕНКО**, аспірант,  
Львівський національний університет імені Івана Франка

## **ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ СРІБЛА МЕРКАПТОАНІЛІНАМИ**

Досліджена модифікація поверхні срібла 2-, 3- і 4-меркаптоанілінами. Розраховані за кількості електрики відновлювальної десорбції площі, які припадають на одну молекулу, змінюються від  $29 \text{ \AA}^2$  для 2- меркаптоаніліну до  $33 \text{ \AA}^2$  і  $117 \text{ \AA}^2$  для 3- і 4-меркаптоаніліну, відповідно.

The modification silver surface by 2-, 3- and 4- mercaptoanyline has been investigated. Calculated from reduction desorbition current the molecular area were from  $29 \text{ \AA}^2$  for 2-mercaptoanyline,  $33 \text{ \AA}^2$  and  $117 \text{ \AA}^2$  for 3- and 4-mercaptoanyline correspondently.

В останні два десятиліття інтенсивно досліджується модифікація поверхні металів, напівпровідників, вуглецю і діелектриків.

Функціоналізацію твердотільних субстратів здійснюють шляхом формування на поверхні моно- або мультишарових плівок органічних модифікаторів. Зчеплення частинок поверхневого шару з поверхневими атомами субстрату відбувається за рахунок фізико-хімічної чи хімічної взаємодії.

Проблема функціоналізації поверхні з метою модифікації фізико-хімічних властивостей поверхні важлива не лише з погляду її фундаментальності, але й має багато практичних аплікацій, серед яких антикорозійний захист, хемо- і біосенсорика, електрокаталіз, молекулярна електроніка та оптоелектроніка [1].

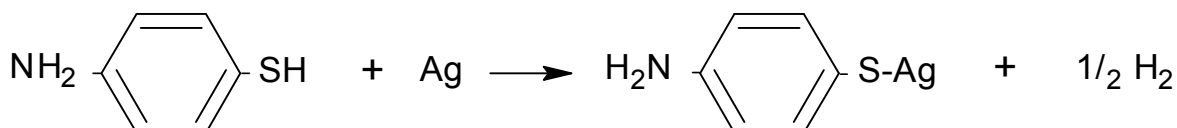
Взаємодія вільнорадикальних частинок, утворених відновленням солей арендіазонію, має своїм наслідком утворення на поверхні металів моно- або мультишарового покриття [2], тоді як взаємодія тіолів з поверхневими атомами металів завжди приводить до утворення моношарового покриття на поверхні [3].

Не дивлячись на інтенсивне дослідження проблеми модифікації в багатьох наукових центрах світу, тонкий механізм взаємодії частинка модифікатора-поверхневі атоми субстрату залишається не з'ясованими.

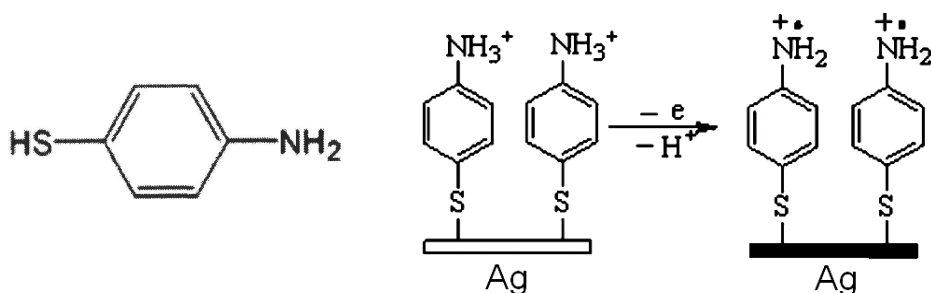
Мета даної роботи полягала у вивченні тіолізації срібла *орта*-, *мета*-, *пара*-меркаптоанілінами. Використання біфункціональних модифікаторів має ті переваги, що утворений на поверхні шар можна видозмінювати шляхом прищиплення інших частинок.

**Методика експерименту.** Ізомерні *орта*-, *мета*-, *пара*-меркаптоаніліни використовували марки ALDRICH як одержали. Етанол абсолютизували металічним натрієм і перед вживанням переганяли. Гідроксид натрію використовували марки «ХЧ». Поляризаційні вимірювання проводили на потенціостаті, з'єднаному з персональним комп'ютером.

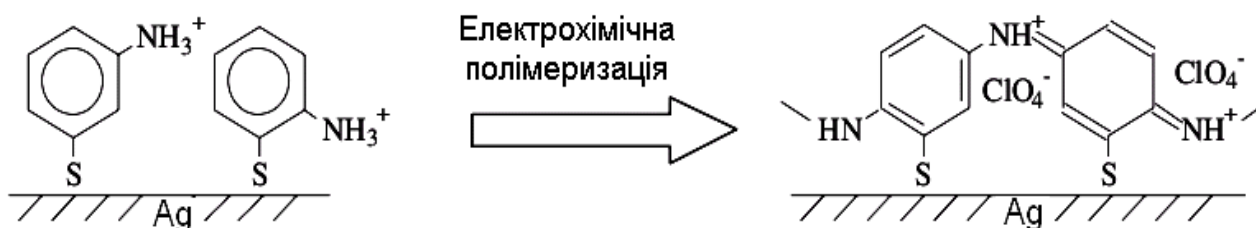
**Результати експерименту та їх обговорення.** Модифікацією тіолами завжди отримують моношарове покриття. Суть процесу полягає на здатності благородних і деяких інших металів взаємодіяти з тіолами з утворенням тіолатів. Процес можна зобразити наступним рівнянням



Меркаптоаніліни містять дві функціональні групи. По місцю аміногрупи прищеплений тіоанілін здатний вступати у вторинні реакції окислення з утворенням проміжних катіон-радикалів



чи полімеризуватись



Варто зазначити, що з ізомерів меркаптоанілінів у реакцію окиснювальної конденсації вступають лише орто- і мета ізомери.

Ступінь покриття поверхні можна визначити методом електрохімічної десорбції, розгорткою потенціалу у катодну область.

За величиною площі під піком відновлювальної десорбції визначають кількість електрики десорбції *пара*-меркаптоаніліну, і за її величиною розраховують кількість молів хемосорбованого тіолу.

Знаючи величиною геометричної поверхні електроду, можна оцінити площу, яку займає одна молекула.

Величина площі, яка припадає на одну молекулу залежить від природи модифікатора і металічного субстрату.

Розраховані за величинами кількості електрики, витраченої на відновлювальну десорбцію меркаптоанілінів, площі, які припадають на одну молекулу наведені в таблиці. Дані для міді, срібла та золота наведені на рис. 1.

Таблиця

Площі ( $\text{\AA}^2$ ) хемосорбованих молекул меркаптоанілінів на поверхні срібла

2-меркаптоанілін	3-меркаптоанілін	4-меркаптоанілін	2- меркаптоанілін + 3-меркаптоанілін (1 : 1)
29	117	33	692

З ізомерів меркаптоаніліну лише для *пара*-меркаптоаніліну можна знехтувати бічною взаємодією.

У випадку інших ізомерів латеральна взаємодія між аміно-групами може приводити до зшивання сусідніх хемосорбованих молекул, або ж до приєднання молекул з розчину.

Співосадження на поверхню 2- та 3-меркаптоанілінів супроводжується їх окиснювальною конденсацією з утворенням своєрідного панцирного моношару, відновлення якого потребує більш високого потенціалу, що ілюструється циклічною вольтамограмою на рис. 2.

Тут наявні два піки струму відновлення: перший ( $E = -0,81\text{В}$ ) відповідає незадіяним у «панцирний шар» тіолам, а другий ( $E = -0,98\text{В}$ ) – відновлювальній десорбції зшитого шару.

Ці дані добре узгоджуються з величинами площ, визначеними із циклічних вольтамограм (таблиця).

Найбільша площа ( $692 \text{ \AA}^2$ ) була саме тоді, коли утворювався «панцирний шар».

Для порівняння на рис. 3 приведена циклічна вольтамограма срібного сферичного електрода експонованого розчином тіофену за тих же умов, що й меркаптоаніліни.

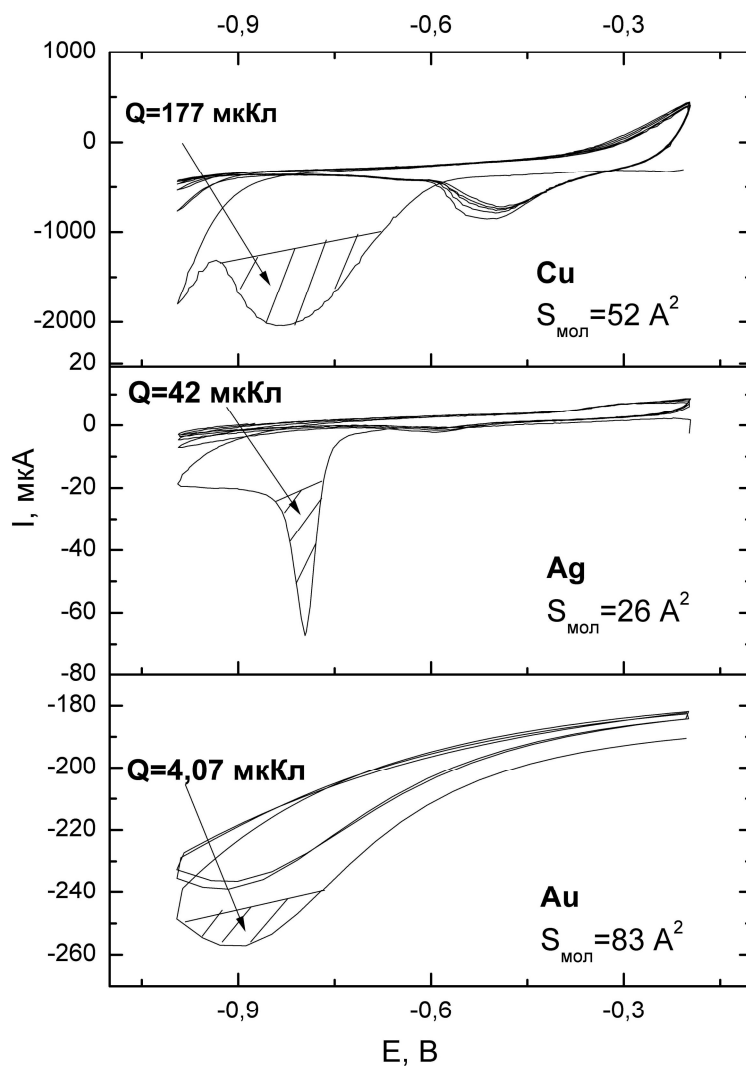


Рис. 1. ЦВА сферичних металевих електродів попередньо експонованих спиртовим розчином пара-тіоаніліну протягом 48 годин.

Умови: фоновий електроліт 0,1 М NaOH, швидкість сканування потенціалу – 50 мВ/с.

Аліфатичні меркаптани, а також тіофен дають хоч добре впорядковані, але відносно слабо сорбовані моношари в порівнянні з ароматичними меркаптоанілінами, що ілюструє кількість електрики витраченої на відновлювальну деструкцію моношару на одиницю площі електроду рис. 2.

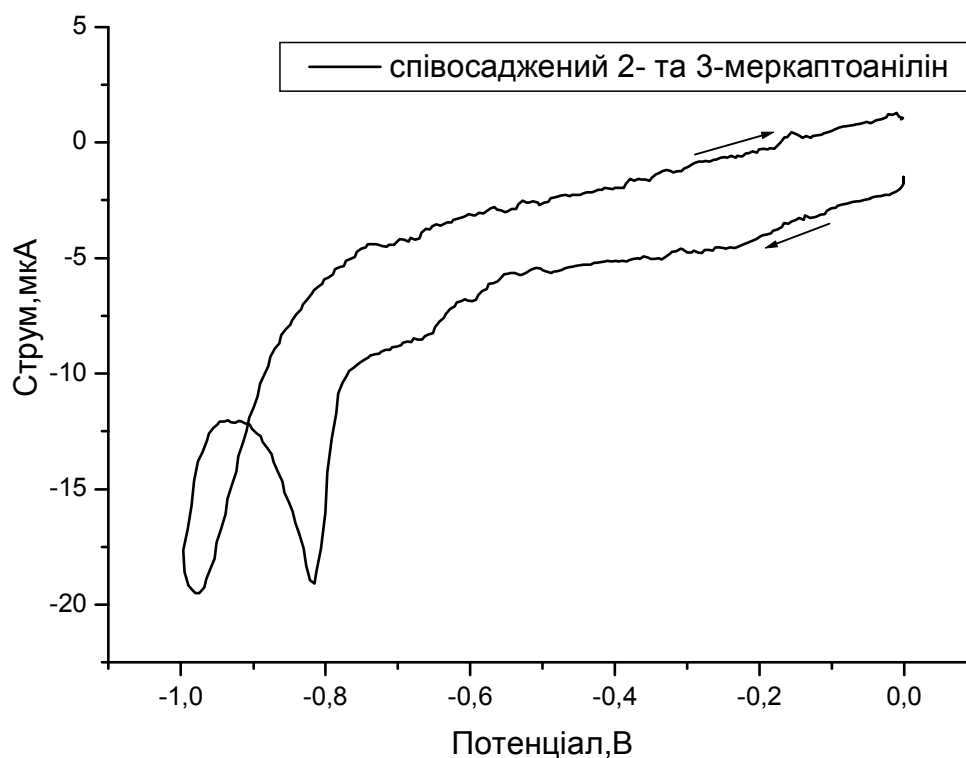


Рис. 2. Циклічна вольтамограма срібного сферичного електроду після 24 год експозиції спиртовим розчином 2-меркаптоаніліну + 3-меркаптоаніліну.  
Умови: фоновий електроліт – 0,1М NaOH, швидкість розгортки – 50мВ/с.

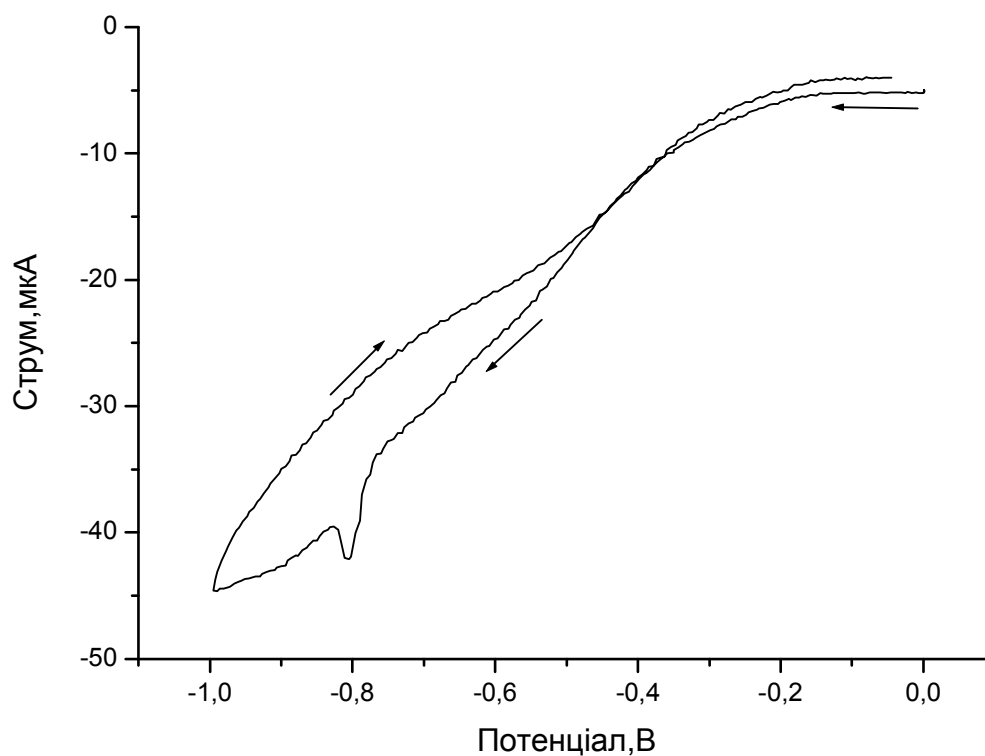


Рис. 3. ЦВА сферичного срібного електроду, експонованого протягом 24 годин спиртовим розчином тіофену

## Висновок.

Ароматичні меркаптани на відміну від аліфатичних ефективно взаємодіють з поверхневими атомами срібної підкладки з утворенням тіолатного моношару.

Про величину енергії зв'язку Ag–S можна судити за глибиною десорбційного максимуму струму на циклічних вольтамограмах.

Так на ЦВА тіофену спостерігається лише невеликий зубець (рис. 3)

Розраховані величини теплот утворення срібних кластерів рівні 169,98 кДж/моль для орто-ізомеру, 200,66 кДж/моль для мета-ізомеру, 197,74 кДж/моль для пара-ізомеру і є дещо вищими від теплот утворення молекул відповідних ізомерів тіоаніліну.

Згідно з експериментальними даними площі ізомерів меркаптоаніліну на поверхні срібла складає від 29 до 117 Å<sup>2</sup>, тоді як розраховані нами величини для кластерів срібла з тіоаніліном є значно вищі і рівні 173,20 Å<sup>2</sup> для орто-ізомеру, 178,34 Å<sup>2</sup> для мета-ізомеру та 179,15 Å<sup>2</sup> для пара-ізомеру.

Відмінності в числових значеннях площ вказують на різні орієнтації молекул на поверхні металічного срібла.

**Список літератури:** 1. *Fendler J.H.* Chemical Self-assembly for Electronic Applications / *J.H. Fendler* // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – Iss. 10. – P. 3196 – 3210. 2. *Ковальчук Є.П.* Хімічна взаємодія солей арендіазонію з металами / *Є.П. Ковальчук, О.В. Решетняк, О.Б. Перевізник* // Укр. хим. ж. – 2009. – 75. – С. 10 – 17. 3. *Давиденко Н.В.* Синтез та модифікація мікрочастинок срібла / [Н.В. Давиденко, Є.П. Ковальчук, О.Б. Перевізник, В.М. Огенко] // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 4. – С. 54 – 61.

Надійшла до редколегії 14.07.10